

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-017237

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl. C23C 14/28

(21)Application number : 04-199215 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
TOYOTA CENTRAL RES &  
DEV LAB INC  
TOYOTA AUTOM LOOM  
WORKS LTD

(22)Date of filing : 01.07.1992 (72)Inventor : TAKAYANAGI NOBORU  
INUZUKA HIROYUKI  
TAGA YASUNORI  
OWAKI TAKESHI  
YAMADERA HIDEYA  
AKIHAMA KAZUHIRO

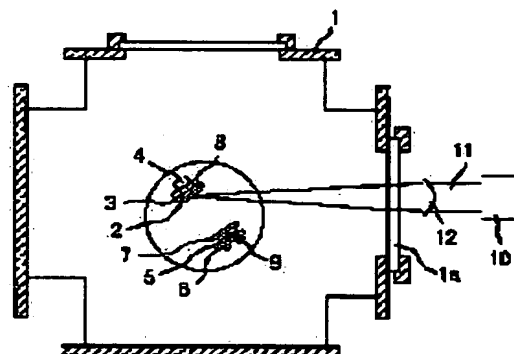
## (54) FILM FORMATION BY LASER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a dense film having a smaller inclusion amt. of droplets on a substrate by controlling an incident angle at the time of irradiating a material to be irradiated with a laser beam, thereby suppressing the generation of the droplets from the material to be irradiated.

**CONSTITUTION:** The material 2 which is to be irradiated and consists of the metal disposed in a reduced pressure vessel 1 is irradiated with the laser beam 1, by that, evaporated particles are released therefrom. The generation of the droplets (fine particulates which are not electrified) from the material 2 to be irradiated is suppressed by setting the incident angle of the laser beam 1 at  $\leq 43^\circ$  at this time. The

evaporated particles mentioned above are deposited by evaporation on a base material 5 disposed to face the material 2 to be irradiated. The inclusion amt. of the droplets is thus decreased and the dense magnetic thin film and conductor thin film having the excellent magnetic characteristics and conductive characteristics are obtd.



Best Available Copy

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

81

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-17237

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/28

識別記号

庁内整理番号

9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-199215

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月 1 日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所

愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地

(74)代理人 弁理士 大川 宏

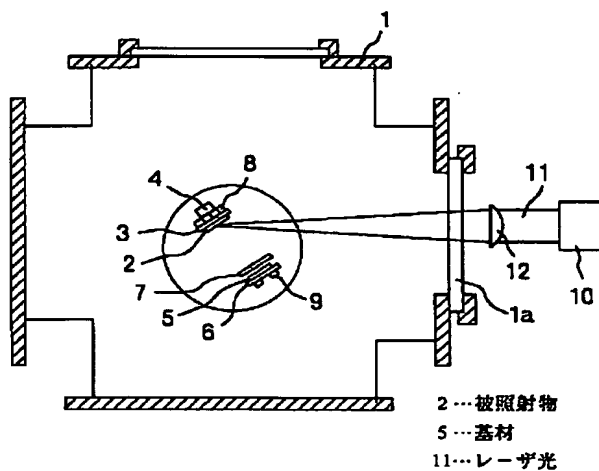
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レーザ成膜方法

(57)【要約】

【目的】レーザ光を被照射物に照射する際の入射角を制御して、被照射物からのドロップレットの発生を抑制する。

【構成】金属よりなる被照射物 2 に入射角 4 3 度以下でレーザ光 1 1 を照射する。被照射物表面における衝撃波の生成が抑制され、この結果ドロップレットの発生が抑制される。基板 5 の上にドロップレットの混入量の少ない緻密な膜を成膜することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧容器内に配された被照射物にレーザー光を集光、照射して蒸発粒子を放出させ、該蒸発粒子を該被照射物に対向配設された基材上に蒸着させるレーザー成膜方法において、前記被照射物が金属よりなり、該被照射物に入射角43度以下でレーザー光を照射することを特徴とするレーザー成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザー光を利用して金属薄膜を形成するレーザー成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、導電体薄膜、誘電体薄膜、半導体薄膜、超電導体薄膜及び磁性薄膜などを形成する方法として、イオンプレーティング法やイオンビーム法などが一般的に知られている。これらの方法は、アルゴンなどの不活性ガスのガスプラズマや放電により、基材に蒸着させる粒子の蒸発やイオン化が行われる。このため、これらの方法では、成膜される基材表面を洗浄して密着性の向上を図ったり、膜の結晶性などの物性制御などを効果的に行うことができるものの、不活性ガスの不純物が膜中に混入しやすい。

【0003】 また、近年においては、特開昭59-116373号公報などに開示されているように、真空中に配設した被照射物にレーザー光を集光、照射して被照射物を蒸発させ、この蒸発粒子を基材上に蒸着させるレーザー成膜法も知られている。このレーザー成膜法は、集光されたレーザー光が有する高密度エネルギーにより、高真空中で蒸発粒子の蒸発が行われる。このため、上記イオンプレーティング法やイオンビーム法などと比較して、膜中への不活性ガスなどの不純物の混入を格段と減少させることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記レーザー成膜法においては、帯電していない微粒子（以下、ドロップレットという）の膜中混入が極めて大きな問題となっている。すなわち、ドロップレットの粒径は1 $\mu$ mから数10 $\mu$ mに及び、このドロップレットが膜中に混入すると、膜の表面形態、特に平滑性が著しく劣化するとともに、膜密度も低下する。また、導電体薄膜や磁性薄膜などにドロップレットが混入すると、導電特性や磁気特性などの物性が著しく劣化する。

【0005】 例えば、Fe-Si-B膜におけるドロップレットの平均混入密度と膜密度との関係を図43に示す。図43よりドロップレットの平均混入密度が10<sup>5</sup>個/cm<sup>2</sup>である膜の密度は6.0g/cm<sup>3</sup>であり、これはバルク値（7.2g/cm<sup>3</sup>）の約83%にしか相当せず、ポーラスな膜であることがわかる。またこの膜の保磁力は13（Oe）となり、例えばこの膜をトル

クセンサーに適用した場合には、センサー感度が劣ることがわかる。一方、ドロップレットの平均混入密度が2 $\times$ 10<sup>3</sup>個/cm<sup>2</sup>である膜の密度は7.0g/cm<sup>3</sup>となり、これはバルク値の97%に相当し、バルクなみの緻密な膜であることがわかる。このため、膜の保磁力も5（Oe）まで低下し、ドロップレットの平均混入密度が10<sup>5</sup>個/cm<sup>2</sup>である膜よりも62%も保磁力を低減することができる。

【0006】 このようなドロップレットの膜中混入を阻止するものとして、例えばJ. Vac. Sci. Technol. B3（4）, Jul/Aug 1985, American Vacuum Societyに開示された装置がある。これは、イオン、中性粒子、クラスタ、ドロップレットの各蒸発粒子の速度差を利用してドロップレットの膜中混入を阻止するものである。上記蒸発粒子を速度の大きい順に並べると、イオン、中性粒子、クラスタ、ドロップレットの順となる。上記装置では、遅延回路により開閉可能に制御されたシャッターが被照射物及び基材間に設置されている。この遅延回路には、パルスレーザーの照射時刻からの遅延時刻が設定される。そして、パルスレーザーの照射後所定時間だけ開口してイオン、中性粒子及びクラスタを通過させ、その後閉口してドロップレットを通過させないように上記遅延回路の遅延時刻を所定の値に設定することにより、ドロップレットの膜中混入が阻止される。

【0007】 上記装置では、レーザー照射後の遅延時刻を短くするほど、ドロップレットの平均混入密度を低減することができる。しかし一方では、遅延時刻を短くしすぎるとイオン、中性粒子、クラスタまでをも基材上へ到達させないことになり、この結果成膜速度が低下するという問題がある。また、蒸発粒子の速度はイオン、中性粒子、クラスタ、ドロップレットの順に小さくなるが、これは平均的にみた場合の傾向であり、それぞれの粒子群は広範な速度分布を有しており、実際にはこのような単純な線引きを行なうことができない。このため、蒸発粒子の速度差を利用した上記装置では、ドロップレットの混入量を十分に低減することができない。例えば、上記文献（J. Vac. Sci. Technol. B3（4）, Jul/Aug 1985, American Vacuum Society）には、シャッターを使用することによりドロップレットの平均混入密度を10<sup>6</sup>個/cm<sup>2</sup>（シャッター未使用時のドロップレットの平均混入密度）から10<sup>5</sup>個/cm<sup>2</sup>まで低減させ得る旨記載されているが、この膜でも十分に緻密な膜とはいえない。

【0008】 したがって、上記従来の装置のように、機械的・電気的手法により被照射物から放出されたドロップレットが基材に到達するのを阻止することにより、ドロップレットの膜中混入を阻止するという方法には限界がある。そこで、本発明者は、レーザー照射の仕方により

被照射物からドロップレットを発生させないという方向へ発想を転換し、レーザ照射の仕方と被照射物からのドロップレットの発生との関係について検討した。

【0009】なお、Laser Ablation for Materials Synthesis, vol. 191, Material Research Society, symposium proceedingsには、レーザ光を被照射物に照射させる際の入射角と、被照射物からのドロップレットの発生との関係について検討した結果が開示されている。これは超電導体薄膜（酸化物膜）をレーザ成膜法により形成する場合の検討結果で、この文献によれば集光したレーザ光を被照射物に照射するときの入射角を小さくするほど、被照射物からドロップレットが発生しやす旨記載されている。このため、従来においては、レーザ光を被照射物に照射する際の入射角を45度以上に設定することにより、被照射物からのドロップレットの発生を効果的に抑えることができることと認識されていた。

【0010】しかし、金属薄膜をレーザ成膜法により形成する場合について、本発明者が試みた結果、レーザ光を被照射物に照射する際の入射角を45度以上に設定しても被照射物からのドロップレットの発生を抑制することができなかった。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、金属薄膜をレーザ成膜法により形成する際、レーザ光を被照射物に照射する時の入射角を制御することにより被照射物からのドロップレット発生を防止して、ドロップレットの膜中混入を効果的に阻止することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属と酸化物等の非金属とでは、融点、熱伝導率等の諸物性が大きく異なり、ドロップレットの抑制に最適の入射角が異なるという推定の下、鋭意研究した。そして上記入射角を種々変化させ、ドロップレットの発生と入射角との関係を調べ、本発明を完成した。すなわち、本発明は、減圧容器内に配された被照射物にレーザ光を集光、照射して蒸発粒子を放出させ、該蒸発粒子を該被照射物に対向配設された基材上に蒸着させるレーザ成膜方法において、前記被照射物が金属よりなり、該被照射物に入射角43度以下でレーザ光を照射することを特徴とする。

【0012】ここで、入射角とは、被照射物表面に入射するレーザ光の中心の光軸が、被照射物表面の法線となす角をいう。

【0013】

【作用】本発明のレーザ成膜法では、金属よりなる被照射物にレーザ光を照射する際の入射角を43度以下に設定することにより、被照射物からのドロップレットの発生を効果的に抑制することができ、その結果成膜された膜中のドロップレットの平均混入密度を低減することが可能となる。

【0014】尚、ドロップレットの抑制効果は、レーザパワー密度の変化によるものではない。これは以下の様に説明される。レーザ入射角を一定にし、レンズ調整することによって、レーザパワー密度を変化させてドロップレットの発生量を調べて見ると、パワー密度の増大に伴い、ドロップレット発生量が増大した。一方、入射角を低角にする場合レーザパワー密度は増大するが、本発明の通りドロップレットは急激に減少した。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。まず、本実施例に用いたレーザ成膜装置について、図1を参照しつつ説明する。耐圧容器よりなり所定の減圧状態に維持可能な真空チャンバ1内には、被照射物2を保持する被照射物ホルダ3がモータ4の駆動により回転可能に設置されている。なお、被照射物ホルダ3はモータ4とともに揺動可能とされ、後述するレーザ光の入射角を変更できるようにされている。また真空チャンバ1内の被照射物ホルダ3に対向する位置には、基材5を保持する基材ホルダ6が可動シャッタ7を介して配設されている。この可動シャッタ7は、後述するレーザ発振器を作動させてからレーザ光が安定するまで、つまり被照射物から放出される蒸発粒子が安定するまで閉鎖されることにより、安定した膜を得るためのものである。なお、被照射物ホルダ3に保持される被照射物2をアースにとり、基材ホルダ6に保持される基材5にバイアス電圧を印加することにより、放出物中の荷電粒子の速度を制御して、成膜速度を制御できるようになっている。また、被照射物ホルダ3、基材ホルダ6には、ヒータ8、9がそれぞれ付設されており、被照射物2及び基材5を所望の温度に制御できるようになっている。

【0016】レーザ発振器10は所定のレーザ光11を射出するもので、このレーザ光11は集光レンズ（石英レンズ）12を通過した後、真空チャンバ1の側面に配設された石英窓1aを介して真空チャンバ1内に導入される。なお、集光レンズ12における焦点距離の調整によって、被照射物2に照射されるレーザ光11のレーザパワー密度を調整することができる。

【0017】（実施例1）上記レーザ成膜装置を用いて、Ni薄膜を形成した。被照射物2にNi（融点1453℃）、基材5にSiウエハを用い、レーザ光11にはKrFエキシマレーザ（波長248nm、パルス幅15ns、繰り返し周波数100Hz、パルスエネルギー250mJ）を用い、成膜中の真空チャンバ1内圧力は $1 \times 10^{-6}$ Torr以下、被照射物2上でのレーザパワー密度は7J/cm<sup>2</sup>、被照射物2と基材5間の距離は25mm、基材5のバイアス電圧は0V、モータ4の回転速度50rpm、被照射物2及び基材5の温度は室温、照射パルス数は膜厚が2μmになるように設定し、レーザ光11の入射角θを10度、20度、30度、38度、45度と変更して、それぞれNi薄膜を成

膜した。なお入射角 $\theta$ は、図2に示すように、被照射物2表面に入射するレーザー光11の中心の光軸Cが、被照射物2表面の法線となす角とする。

【0018】各入射角 $\theta$ で成膜したNi薄膜について、ドロップレットの平均混入密度をSEM写真より算出した。その結果を図3に示す。図3からも明らかなように、入射角 $\theta$ を小さくするほどドロップレットの平均混入密度を低減することができる。また、入射角 $\theta$ を30度以下にして成膜したNi薄膜は、ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>以下となった。ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>のNi薄膜は、膜密度が $8.5 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク値( $8.9 \text{ g/cm}^3$ )の95%に相当する緻密な膜である。このため、バルク値の95%以上の密度を有する緻密なNi薄膜を成膜するには、入射角 $\theta$ を30度以下に設定すればよいことがわかる。

【0019】また、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したNi薄膜の表面形態を観察した。各Ni薄膜表面の粒子構造を示すSEM写真を図4～図6に示す。図4は入射角 $\theta$ を45度としたときのNi薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、

(b)は2000倍のSEM写真である。図5は入射角 $\theta$ を30度としたときのNi薄膜の表面形態を示し、

(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図6は入射角 $\theta$ を20度としたときのNi薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0020】これらの図からも明らかなように、入射角 $\theta$ を45度として成膜したNi薄膜にはドロップレットの混入が観察された(図4参照)のに対し、入射角 $\theta$ を30度、20度として成膜したNi薄膜にはドロップレットの混入がほとんど観察されなかった(図5、図6参照)。さらに、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したときの、レーザー照射後の被照射物(Ni)2の表面形態を観察した。各被照射物(Ni)2の表面の粒子構造を示すSEM写真を図7～図9に示す。図7は入射角 $\theta$ を45度としたときの被照射物(Ni)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、

(b)は2000倍のSEM写真である。図8は入射角 $\theta$ を30度としたときの被照射物(Ni)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図9は入射角 $\theta$ を20度としたときの被照射物(Ni)2の表面形態を示し、

(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0021】これらの図からも明らかなように、入射角 $\theta$ を45度としてレーザー照射した被照射物(Ni)2の表面にはドロップレット発生に起因すると考えられる波状構造が観察された(図7参照)のに対し、入射角 $\theta$ を30度、20度としてレーザー照射した被照射物(Ni)

2の表面には波状構造が観察されなかった(図8、図9参照)。すなわち、レーザー照射した被照射物(Ni)2の表面に生成される波状構造は、入射角 $\theta$ を小さくするほど生成されにくくなり、ある臨界角度(この場合は30度)で消失することがわかる。また、この臨界角度を換んでドロップレットの混入量には大きな差が認められ、臨界角度以下ではドロップレットの混入量が激減することが認められる。

【0022】以上のことより、ドロップレットの発生には、レーザー照射により被照射物2の表面に生成される波状構造が起因していることがわかる。そして、この波状構造を完全に消失させることによって、即ち入射角 $\theta$ を制御し、ある臨界角度以下に設定することによって、ドロップレットの混入のない緻密な膜形成が可能になると考えられる。

【0023】(実施例2)被照射物2にFe(融点1536℃)を用いること以外は上記実施例1と同様の条件でFe薄膜を形成した。各入射角 $\theta$ で成膜したFe薄膜について、実施例1と同様にドロップレットの平均混入密度を測定した。その結果を図10に示す。図10からも明らかなように、入射角 $\theta$ を32度以下にすることにより、ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>以下となることがわかる。ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>のFe薄膜は、膜密度が $7.5 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク値( $7.87 \text{ g/cm}^3$ )の95%に相当する緻密な膜である。このため、バルク値の95%以上の密度を有する緻密なFe薄膜を成膜するには、入射角 $\theta$ を32度以下に設定すればよいことがわかる。

【0024】また、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したFe薄膜の表面形態を観察した。各Fe薄膜表面の粒子構造を示すSEM写真を図11～図13に示す。図11は入射角 $\theta$ を45度としたときのFe薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図12は入射角 $\theta$ を30度としたときのFe薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図13は入射角 $\theta$ を20度としたときのFe薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0025】さらに、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したときの、レーザー照射後の被照射物(Fe)2の表面形態を観察した。各被照射物(Fe)2の表面の粒子構造を示すSEM写真を図14～図16に示す。図14は入射角 $\theta$ を45度としたときの被照射物(Fe)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図15は入射角 $\theta$ を30度としたときの被照射物(Fe)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真

で、(b)は2000倍のSEM写真である。図16は入射角 $\theta$ を20度としたときの被照射物(Fe)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、

(b)は2000倍のSEM写真である。

【0026】(実施例3)被照射物2にCr(融点1875℃)を用いること以外は上記実施例1と同様の条件でCr薄膜を形成した。各入射角 $\theta$ で成膜したCr薄膜について、実施例1と同様にドロップレットの平均混入密度を測定した。その結果を図17に示す。図17からも明らかなように、入射角 $\theta$ を33度以下にすることにより、ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>以下となることがわかる。ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>のCr薄膜は、膜密度が $6.8 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク値( $7.19 \text{ g/cm}^3$ )の95%に相当する緻密な膜である。このため、バルク値の95%以上の密度を有する緻密なCr薄膜を成膜するには、入射角 $\theta$ を33度以下に設定すればよいことがわかる。

【0027】また、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したCr薄膜の表面形態を観察した。各Cr薄膜表面の粒子構造を示すSEM写真を図18～図20に示す。図18は入射角 $\theta$ を45度としたときのCr薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図19は入射角 $\theta$ を30度としたときのCr薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図20は入射角 $\theta$ を20度としたときのCr薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0028】さらに、入射角 $\theta$ を45度、30度、20度として成膜したときの、レーザ照射後の被照射物(Cr)2の表面形態を観察した。各被照射物(Cr)2の表面の粒子構造を示すSEM写真を図21～図23に示す。図21は入射角 $\theta$ を45度としたときの被照射物(Cr)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図22は入射角 $\theta$ を30度としたときの被照射物(Cr)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図23は入射角 $\theta$ を20度としたときの被照射物(Cr)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0029】(実施例4)被照射物2にMo(融点2610℃)を用いるとともに、入射角 $\theta$ を20度、30度、45度、52度、60度とすること以外は上記実施例1と同様の条件でMo薄膜を形成した。各入射角 $\theta$ で成膜したMo薄膜について、実施例1と同様にドロップレットの平均混入密度を測定した。その結果を図24に示す。図24からも明らかなように、入射角 $\theta$ を43度

以下にすることにより、ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>以下となることがわかる。ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>のMo薄膜は、膜密度が $9.7 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク値( $10.22 \text{ g/cm}^3$ )の95%に相当する緻密な膜である。このため、バルク値の95%以上の密度を有する緻密なMo薄膜を成膜するには、入射角 $\theta$ を43度以下に設定すればよいことがわかる。

【0030】また、入射角 $\theta$ を60度、45度、30度として成膜したMo薄膜の表面形態を観察した。各Mo薄膜表面の粒子構造を示すSEM写真を図25～図27に示す。図25は入射角 $\theta$ を60度としたときのMo薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図26は入射角 $\theta$ を45度としたときのMo薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図27は入射角 $\theta$ を30度としたときのMo薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0031】さらに、入射角 $\theta$ を60度、45度、30度として成膜したときの、レーザ照射後の被照射物(Mo)2の表面形態を観察した。各被照射物(Mo)2の表面の粒子構造を示すSEM写真を図28～図30に示す。図28は入射角 $\theta$ を60度としたときの被照射物(Mo)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図29は入射角 $\theta$ を45度としたときの被照射物(Mo)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図30は入射角 $\theta$ を30度としたときの被照射物(Mo)2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0032】(実施例5)被照射物2にW(融点3410℃)を用いるとともに、入射角 $\theta$ を20度、30度、45度、52度、60度とすること以外は上記実施例1と同様の条件でW薄膜を形成した。各入射角 $\theta$ で成膜したW薄膜について、実施例1と同様にドロップレットの平均混入密度を測定した。その結果を図31に示す。図31からも明らかなように、入射角 $\theta$ を43度以下にすることにより、ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>以下となることがわかる。ドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>のW薄膜は、膜密度が $18.3 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク値( $19.3 \text{ g/cm}^3$ )の95%に相当する緻密な膜である。このため、バルク値の95%以上の密度を有する緻密なW薄膜を成膜するには、入射角 $\theta$ を43度以下に設定すればよいことがわかる。

【0033】また、入射角 $\theta$ を60度、45度、30度として成膜したW薄膜の表面形態を観察した。各W薄膜

表面の粒子構造を示すSEM写真を図32～図34に示す。図32は入射角 $\theta$ を60度としたときのW薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、

(b)は2000倍のSEM写真である。図33は入射角 $\theta$ を45度としたときのW薄膜の表面形態を示し、

(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図34は入射角 $\theta$ を30度としたときのW薄膜の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0034】さらに、入射角 $\theta$ を60度、45度、30度として成膜したときの、レーザ照射後の被照射物

(W) 2の表面形態を観察した。各被照射物(W) 2の表面の粒子構造を示すSEM写真を図35～図37に示す。図35は入射角 $\theta$ を60度としたときの被照射物

(W) 2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。図36は入射角 $\theta$ を45度としたときの被照射物(W) 2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、

(b)は2000倍のSEM写真である。図37は入射角 $\theta$ を30度としたときの被照射物(W) 2の表面形態を示し、(a)は200倍のSEM写真で、(b)は2000倍のSEM写真である。

【0035】(被照射物の融点と臨界入射角 $\theta_c$ との関係) 上記実施例1～実施例5について、成膜した膜中のドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>になるときの入射角 $\theta$ を臨界入射角 $\theta_c$ として、各被照射物の融点と臨界入射角 $\theta_c$ との関係を図38に示す。図38より、概略的にみれば、被照射物の融点が高くなるほど、臨界入射角 $\theta_c$ が大きくなることがわかる。また、1000℃程度以上で2000℃程度未満の融点をもつ金属、例えばNi(融点1453℃)、Fe(融点1536℃)、Cr(融点1875℃)を被照射物とした場合は臨界入射角 $\theta_c$ が30～35度程度となり、2000℃程度以上で3500℃程度までの融点をもつ金属、例えばMo(融点2610℃)、W(融点3410℃)を被照射物とした場合は臨界入射角 $\theta_c$ が35～43度程度となることがわかる。したがって、2000℃程度未満の融点をもつ金属を被照射物とした場合は、入射角を30度以下にすることが特に好ましく、また2000℃程度以上の融点をもつ金属を被照射物とした場合は、入射角を35度以下にすることが特に好ましい。

【0036】(実施例6) 本発明のレーザ成膜方法を用いて、Fe-Si-B膜よりなる磁歪式トルクセンサ用膜をトルク伝達軸に成膜した。なお、トルク伝達軸としてSCM400Hシャフト(Cr・Mo鋼シャフト、直径35mm)を用いた。上記レーザ成膜装置に図39に示す基材保持機構40を組付けた。この基材保持機構40は、基台41と、基台41に摺動可能に保持された基材保持部42と、基材保持部42に突設されトルク伝達軸30を回転可能に軸支する一対の保持板43と、基材

保持部42に付設され一対の保持板43に軸支されたトルク伝達軸30を回転させる第1モータ44と、基台41に摺動可能に保持されるとともに連結板45を介して基材保持部42と連結されたラック部46と、保持台41に固定されるとともにピニオン部47を介してラック部46を摺動させる第2モータ48とから構成されている。

【0037】そして、被照射物2として磁性金属(Fe75Si8B17、融点1146℃)を用い、第1モータ44及び第2モータ48を駆動させて、トルク伝達軸30を回転及びスライドさせながら、入射角 $\theta$ を30度として上記実施例1と同様の条件でレーザ成膜を行って、トルク伝達軸30の表面上に膜厚2 $\mu$ mの均一のトルクセンサ用膜300を成膜した。

【0038】また、比較のために、入射角 $\theta$ を45度とすること以外は上記と同様にトルク伝達軸30の表面上にトルクセンサ用膜300を成膜した。これらトルクセンサ用膜300が成膜されたトルク伝達軸30について、伝達トルクを検出した。これは、図40に示すように、トルクセンサ用膜300と非接触にU字型の励磁用磁心51、検出用磁心52をそれぞれ配置し、励磁コイル53に所定の電流(励磁電流:200mA、励磁周波数:20kHz)を流して雰囲気中に一定の磁界を形成しておき、-150～150kgf・mのトルクを付加したときのトルクセンサ用膜300の近傍の磁界変化(電圧変化)を検出コイル54で検出することにより行った。この結果を図41に示す。

【0039】図41からも明らかなように、入射角 $\theta$ を45度としてトルクセンサ用膜300を成膜した比較例に係るものはセンサ感度が2.7mV/kgf・mだったのに対して、入射角 $\theta$ を30度としてトルクセンサ用膜300を成膜した本実施例に係るものはセンサ感度が6mV/kgf・mとなり、比較例に係るものより2倍以上のセンサ感度を示した。これは、比較例に係るトルクセンサ用膜300の膜中には粒径1～数10 $\mu$ mのドロップレットが存在するため、トルクセンサ用膜300と検出用磁心52とのギャップを200 $\mu$ m程度とる必要があったのに対し、本実施例に係るトルクセンサ用膜300はドロップレットがほとんどない緻密な膜であるため、トルクセンサ用膜300と検出用磁心52とのギャップのずれを $\pm 1 \mu$ m程度に抑えることができたからである。なお、入射角 $\theta$ を45度として成膜した比較例に係るトルクセンサ用膜300はドロップレットの平均混入密度が $1 \times 10^5$  個/cm<sup>2</sup>だったのに対し、入射角 $\theta$ を30度として成膜本実施例に係るトルクセンサ用膜300はドロップレットの平均混入密度が $2 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>だった。

【0040】また、付加トルクの最大値(F.S.)を150kgf・mとしたときの、センサ感度の軸周上変動を調べた。この軸周上変動は、トルクセンサ用膜300

0の周方向におけるセンサ感度の均一性を示すもので、周上のポジションごとに出力電圧-トルク曲線を測定することにより求めた。この結果を図42に示す。図42からも明らかなように、比較例に係るものはセンサ感度の軸周上変動が4%F.S.程度だったのに対し、本実施例に係るものは1%F.S.程度となり周方向に極めて均一なセンサ感度を有していることがわかる。

#### 【0041】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のレーザ成膜方法は、レーザ光を照射する際の入射角を制御するという極めて簡単な手法により、被照射物からのドロップレットの発生を効果的に抑制して、ドロップレットの混入量の少ない緻密な金属薄膜を成膜することができる。

【0042】このため、本発明のレーザ成膜方法により、磁気特性や導電特性に優れた磁性薄膜や電導体薄膜を成膜することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に用いたレーザ成膜装置を概略的に示す模式図である。

【図2】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を説明する模式図である。

【図3】実施例1に係り、入射角 $\theta$ と成膜したNi薄膜中のドロップレットの平均混入密度との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を45度として成膜したNi薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図5】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を30度として成膜したNi薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図6】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を20度として成膜したNi薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図7】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を45度としてレーザ照射後の被照射物(Ni)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図8】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を30度としてレーザ照射後の被照射物(Ni)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図9】実施例1に係り、入射角 $\theta$ を20度としてレーザ照射後の被照射物(Ni)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図10】実施例2に係り、入射角 $\theta$ と成膜したFe薄膜中のドロップレットの平均混入密度との関係を示すグ

ラフである。

【図11】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を45度として成膜したFe薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図12】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を30度として成膜したFe薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図13】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を20度として成膜したFe薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図14】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を45度としてレーザ照射後の被照射物(Fe)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図15】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を30度としてレーザ照射後の被照射物(Fe)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図16】実施例2に係り、入射角 $\theta$ を20度としてレーザ照射後の被照射物(Fe)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図17】実施例3に係り、入射角 $\theta$ と成膜したCr薄膜中のドロップレットの平均混入密度との関係を示すグラフである。

【図18】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を45度として成膜したCr薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図19】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を30度として成膜したCr薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図20】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を20度として成膜したCr薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図21】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を45度としてレーザ照射後の被照射物(Cr)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図22】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を30度としてレーザ照射後の被照射物(Cr)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図23】実施例3に係り、入射角 $\theta$ を20度としてレーザ照射後の被照射物(Cr)の表面の粒子構造を示す



もので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図24】実施例4に係り、入射角 $\theta$ と成膜したMo薄膜中のドロップレットの平均混入密度との関係を示すグラフである。

【図25】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を60度として成膜したMo薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図26】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を45度として成膜したMo薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図27】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を30度として成膜したMo薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図28】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を60度としてレーザ照射後の被照射物(Mo)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図29】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を45度としてレーザ照射後の被照射物(Mo)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図30】実施例4に係り、入射角 $\theta$ を30度としてレーザ照射後の被照射物(Mo)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図31】実施例5に係り、入射角 $\theta$ と成膜したW薄膜中のドロップレットの平均混入密度との関係を示すグラフである。

【図32】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を60度として成膜したW薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図33】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を45度として成膜したW薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は2

00倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図34】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を30度として成膜したW薄膜表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図35】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を60度としてレーザ照射後の被照射物(W)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図36】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を45度としてレーザ照射後の被照射物(W)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図37】実施例5に係り、入射角 $\theta$ を30度としてレーザ照射後の被照射物(W)の表面の粒子構造を示すもので、(a)は200倍のSEM写真、(b)は2000倍のSEM写真である。

【図38】被照射物の融点と臨界入射角 $\theta_c$ との関係を示すグラフである。

【図39】実施例6に係り、磁歪式トルクセンサ用膜をトルク伝達軸に成膜する際に用いる基材保持機構を模式的に示す斜視図である。

【図40】実施例6に係り、磁性金属膜が成膜されたトルク伝達軸について、伝達トルクを検出した方法を模式的に示す斜視図である。

【図41】実施例6に係り、入射角 $\theta$ を30度、45度として成膜したトルクセンサ膜について、伝達トルクを検出した結果を示すグラフである。

【図42】実施例6に係り、入射角 $\theta$ を30度、45度として成膜したトルクセンサ膜について、センサ感度の軸周上変動を測定した結果を示す棒グラフである。

【図43】Fe-Si-B膜におけるドロップレットの平均混入密度と膜密度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

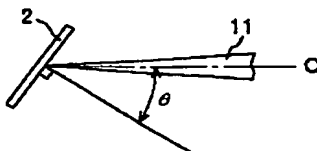
2…被照射物

5…基材

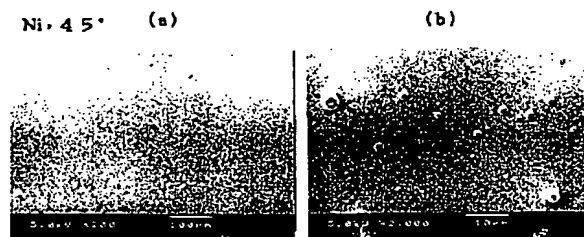
11…レーザ光

$\theta$ …入射角

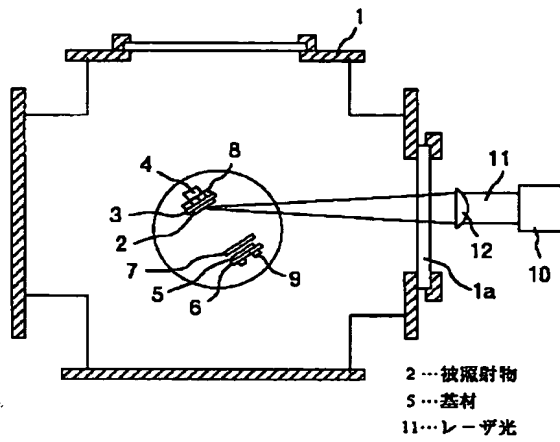
【図2】



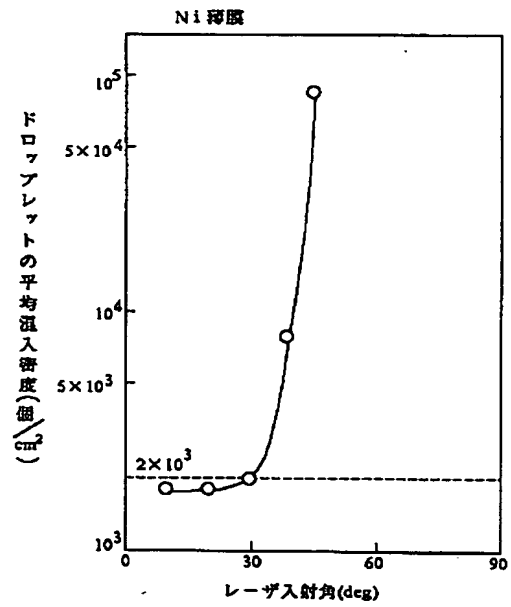
【図4】



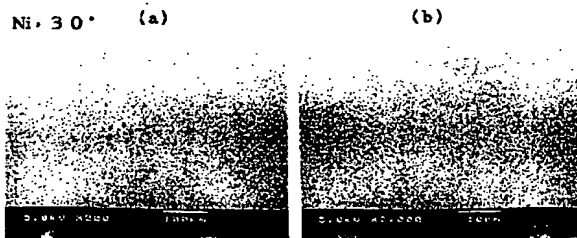
【図 1】



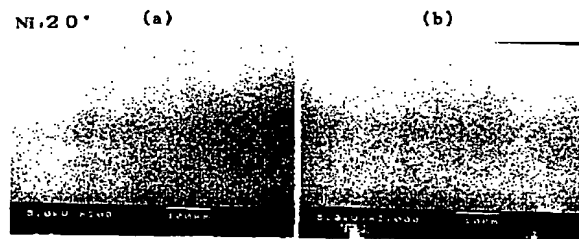
【図 3】



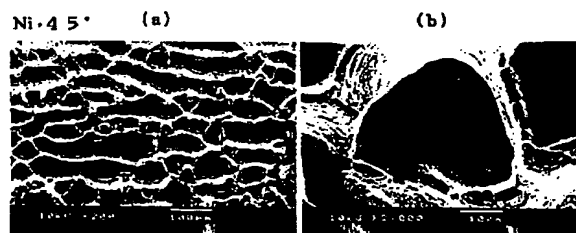
【図 5】



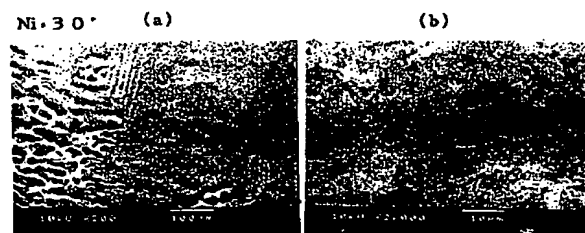
【図 6】



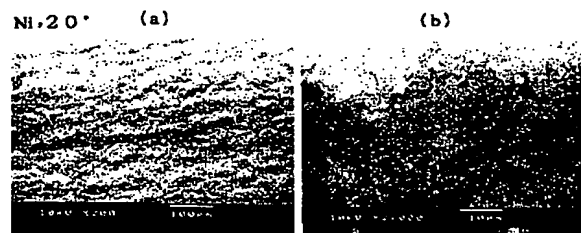
【図 7】



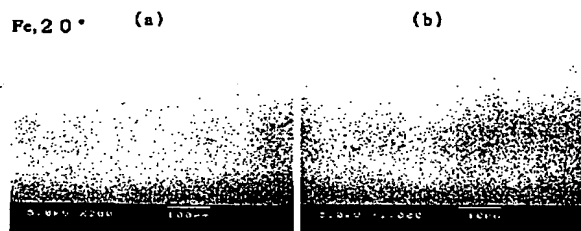
【図 8】



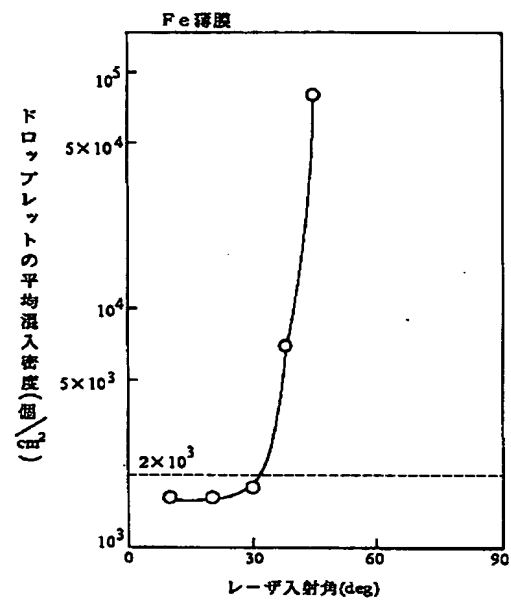
【図9】



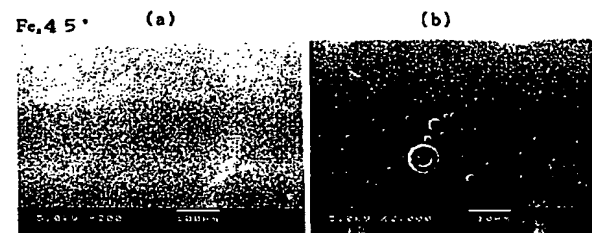
【図13】



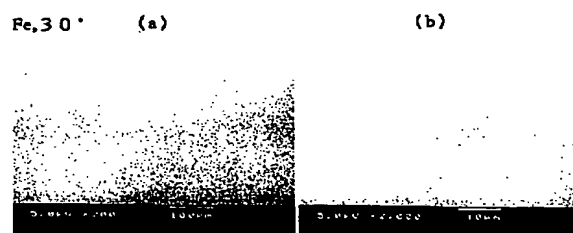
【図10】



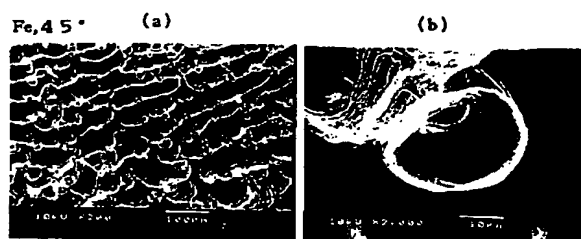
【図11】



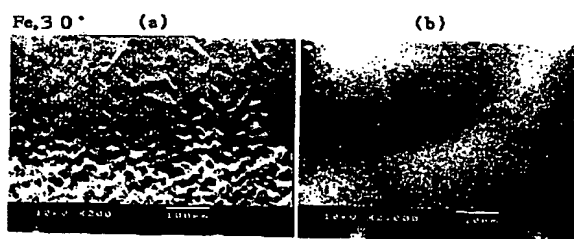
【図12】



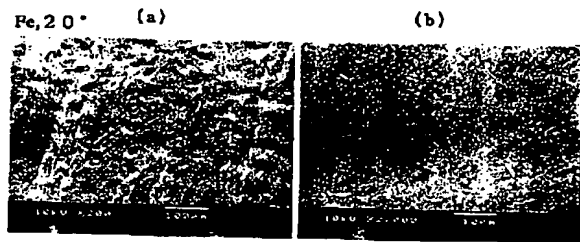
【図14】



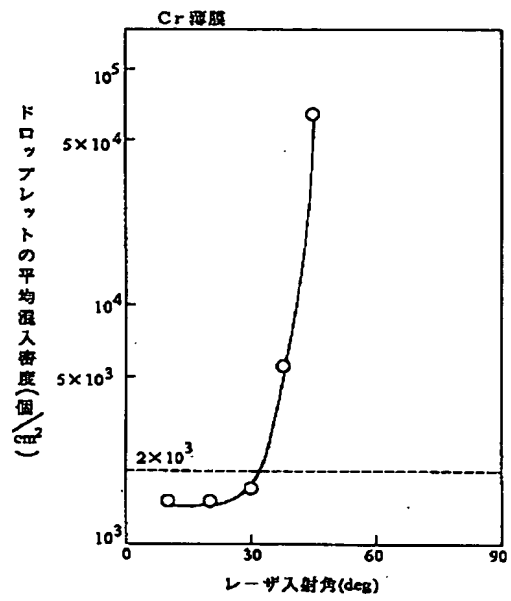
【図15】



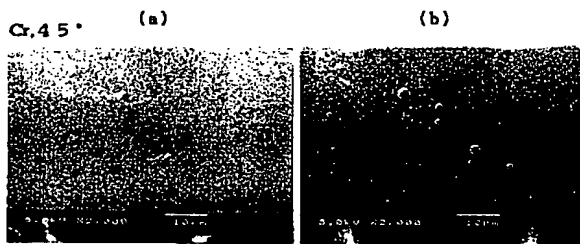
【図16】



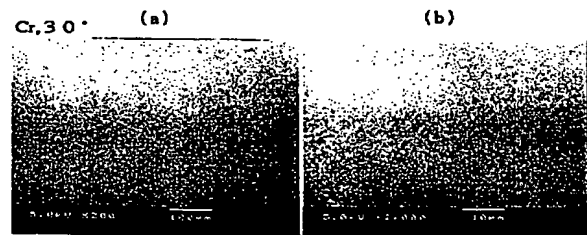
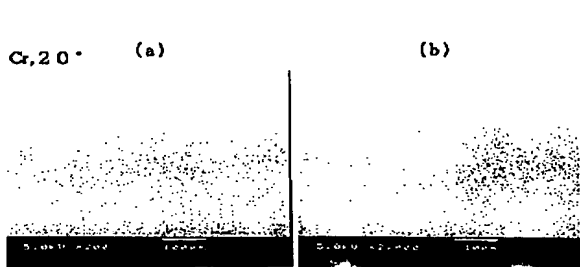
【図17】



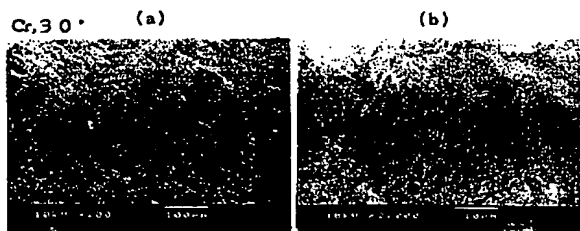
【図18】



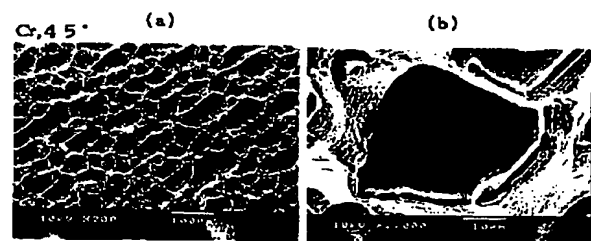
【図19】



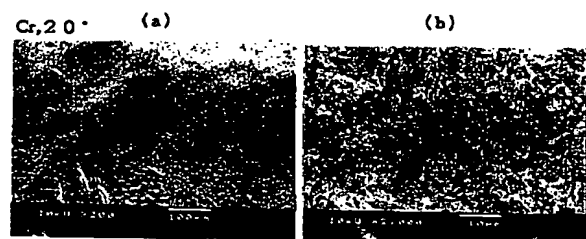
【図22】



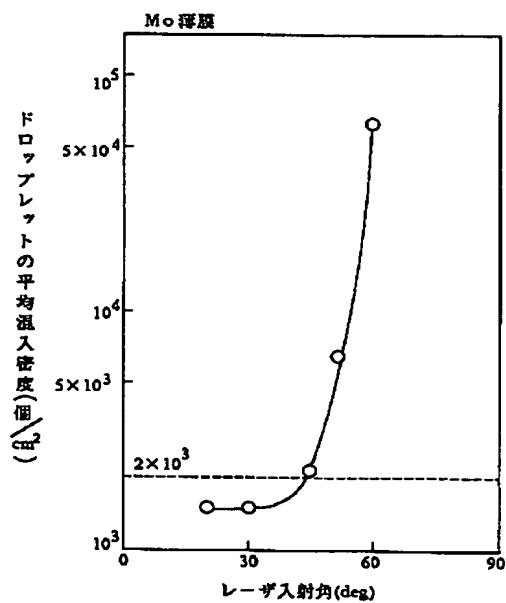
【図21】



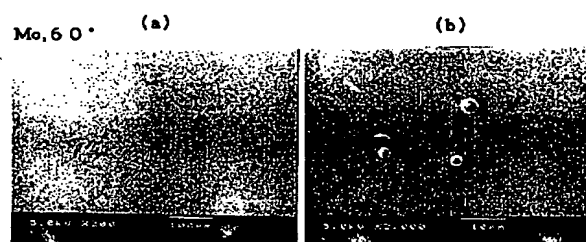
【図23】



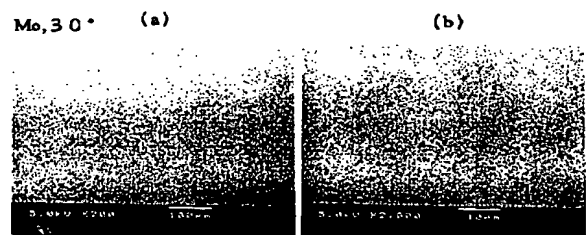
【図24】



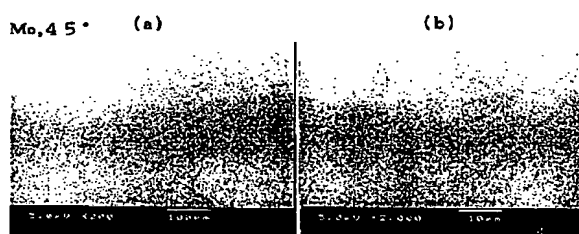
【図25】



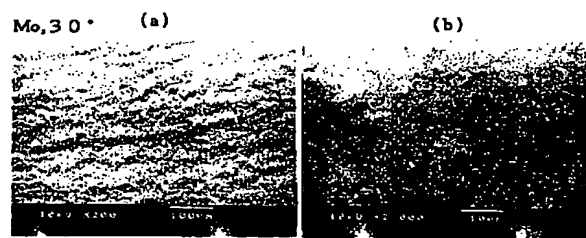
【図27】



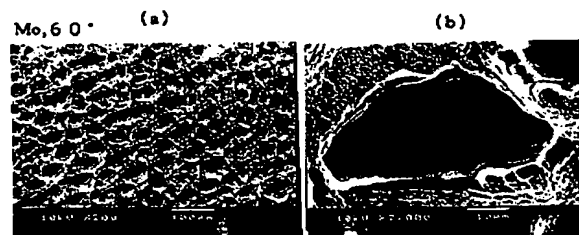
【図26】



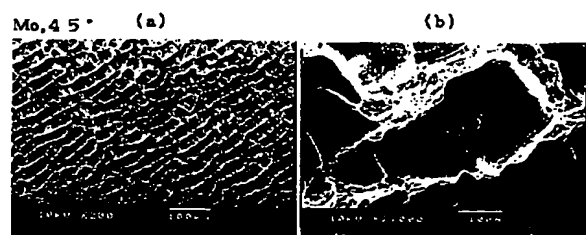
【図30】



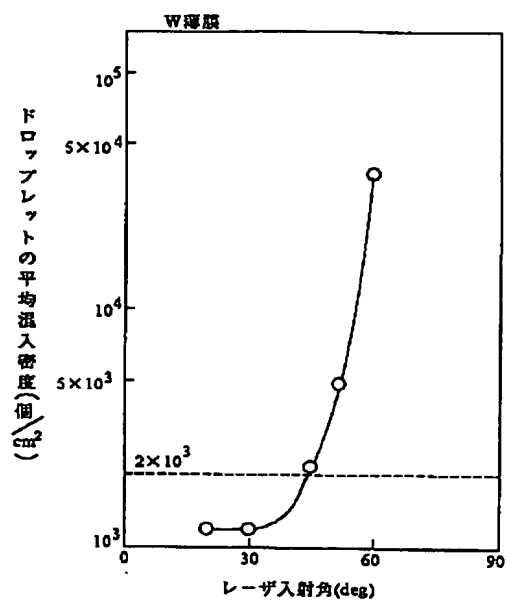
【図28】



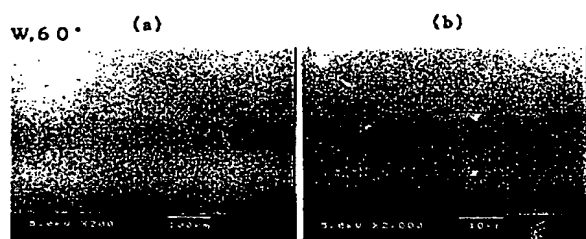
【図29】



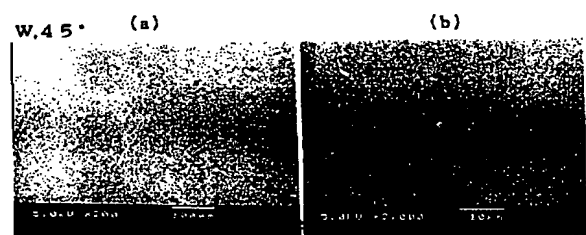
【図31】



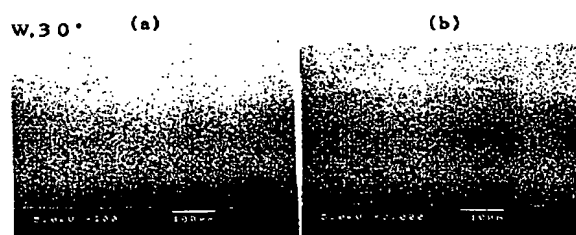
【図32】



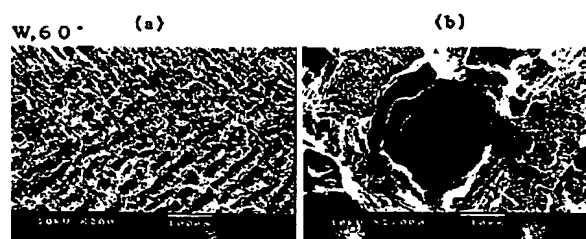
【図33】



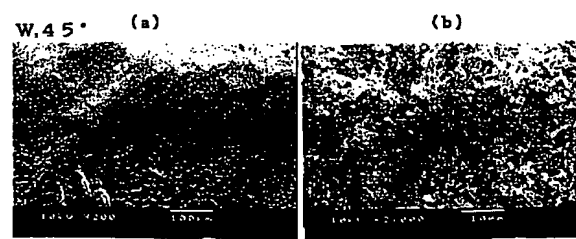
【図34】



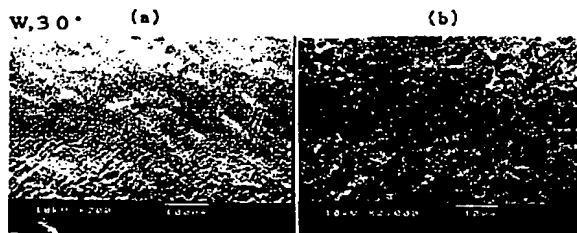
【図35】



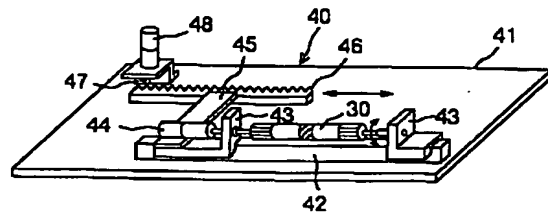
【図36】



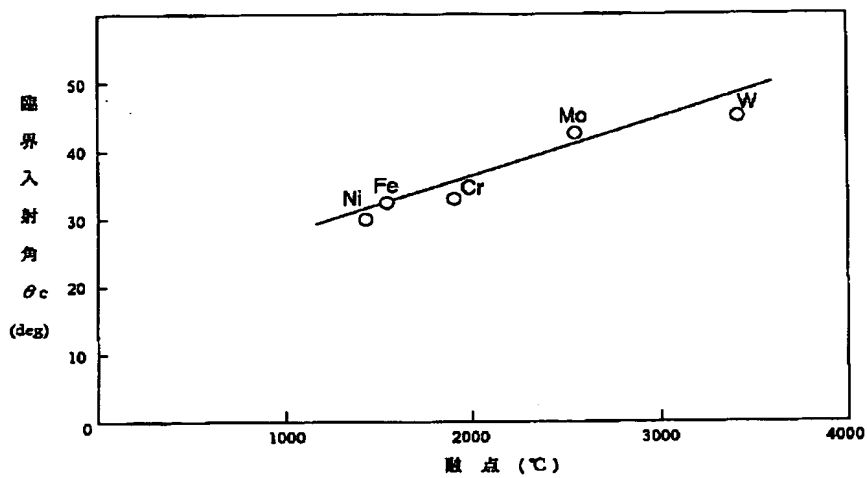
【図37】



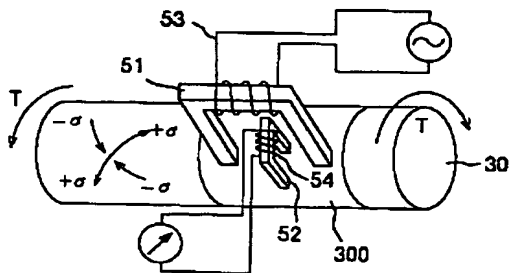
【図39】



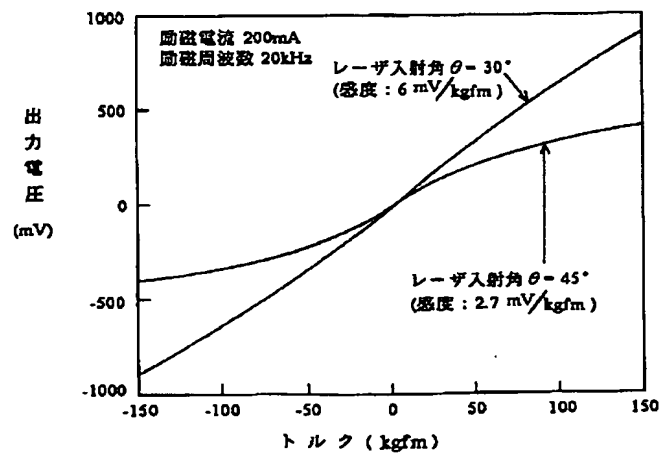
【図38】



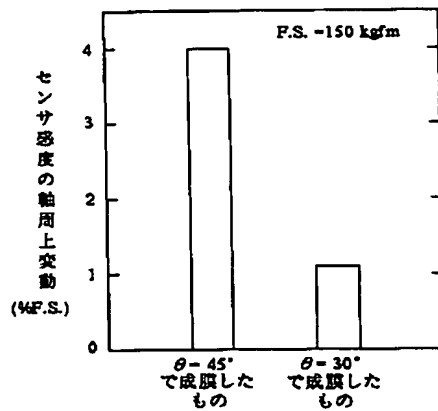
【図40】



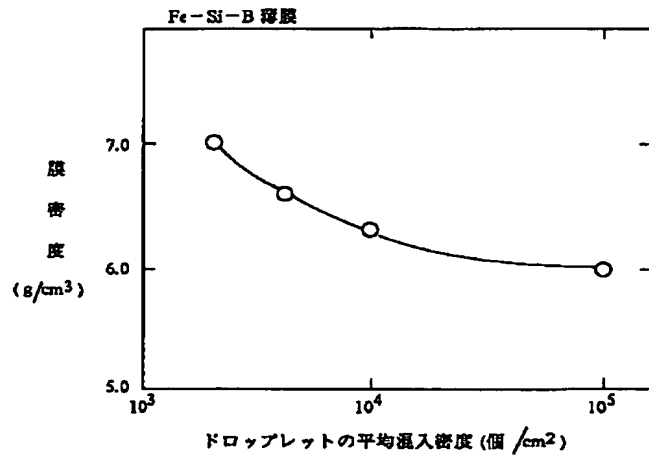
【図41】



【図42】



【図43】



フロントページの続き

- (72) 発明者 高柳 登  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72) 発明者 犬塚 浩之  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機製作所内
- (72) 発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

- (72) 発明者 大脇 健史  
愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72) 発明者 山寺 秀哉  
愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72) 発明者 秋浜 一弘  
愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**